

1029457  
 (19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
 PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(11) DE 35 15 633 A1

(21) Aktenzeichen: P 35 15 633.3  
 (22) Anmeldetag: 2. 5. 85  
 (43) Offenlegungstag: 6. 11. 86

(51) Int. Cl. 4:

C 07 D 239/26

C 07 D 213/79  
 C 07 D 237/08  
 C 09 K 19/34

Behördeneigentlich

DE 35 15 633 A1

ence

(71) Anmelder:

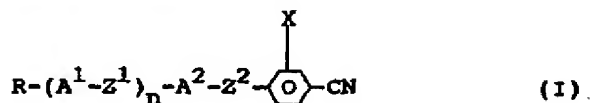
Merck Patent GmbH, 6100 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Krause, Joachim, Dr., 6110 Dieburg, DE; Poetsch,  
 Eike, Dr., 6109 Mühlthal, DE; Hittich, Reinhard, Dr.,  
 6101 Modautal, DE; Scheuble, Bernhard, Dr., 6146  
 Alsbach, DE; Weber, Georg, 6106 Erzhausen, DE

(54) Benzonitrile

Benzonitrile der Formel I,



worin R, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, X und n die in Patentanspruch 1 ange-  
 gebene Bedeutung haben, können als Komponenten flüs-  
 sigkristalliner Phasen verwendet werden.

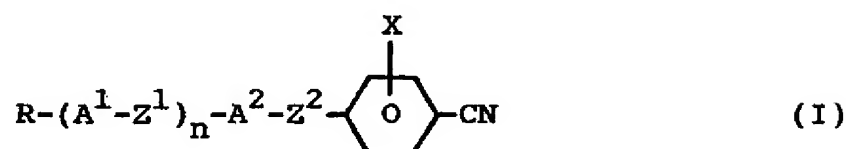
PC#: 32396-Neth -Reference  
 Doc. Type: Foreign Patent  
 Rec'd attached to: Search Rpt.  
 Date Rec'd/Mailed: 3/31/86

DE 35 15 633 A1

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
6100 Darmstadt

# Patentansprüche

- 5 1. Benzonitrile der Formel I,



worin

10 R Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können, H oder  $R'-A^3-Z^3$ ,

15 R' H, Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

20  $A^1, A^2$  und  $A^3$  jeweils eine unsubstituierte oder ein- oder mehrfach substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, eine 1,4-Bicyclo[2,2,2]octylengruppe oder eine unsubstituierte oder durch ein oder

5

zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

$\text{Z}^1$   
und  $\text{Z}^3$  jeweils  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  
 $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CHCN}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  
 $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ,  $-\text{NO}=\text{N}-$ ,  
 $-\text{N}=\text{NO}-$  oder eine Einfachbindung,

10

$\text{Z}^2$   $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CHCN}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CHCN}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{O}-$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{CH}-$ ,  $-\text{NO}=\text{N}-$  oder  
 $-\text{N}=\text{NO}-$ ,

X F, Cl,  $\text{CF}_3$  oder CN,

15

n 0 oder 1 bedeutet,

sowie die Säureadditionssalze der basischen unter diesen Verbindungen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Ringe  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$  ein stickstoffhaltiger aromatischer Heterocyclus ist.

20 2. Verfahren zur Herstellung von Benzonitrilen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen  
25 enthält, mit einem reduzierenden Mittel behandelt,

oder daß man zu Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin X F, Cl, Br oder CN bedeutet, in einem entsprechenden Diazoniumsalz die Diazoniumgruppe durch F, Cl, Br oder CN ersetzt,

5 oder daß man zur Herstellung von Estern der Formel I (worin  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  und/oder  $Z^3$  -CO-O- oder -O-CO- bedeuten und/oder R und/oder R' eine Carboxylgruppe enthalten) eine entsprechende Carbonsäure oder eines ihrer reaktionsfähigen Derivate mit einem entsprechenden Alkohol oder einem seiner reaktionsfähigen Derivate umsetzt,

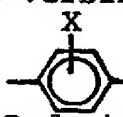
10 oder daß man zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin X CN bedeutet und/oder worin  $A^1$  und/oder  $A^2$  und/oder  $A^3$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) ein entsprechendes Carbonsäureamid dehydratisiert oder ein entsprechendes Carbonsäurehalogenid mit Sulfamid umsetzt,

15 oder daß man zur Herstellung von Ethern der Formel I (worin R und/oder R' eine Alkoxygruppe bedeutet und/oder  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  und/oder  $Z^3$  eine -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>O-Gruppe ist) eine entsprechende Hydroxyverbindung verethert,

20 und/oder daß man gegebenenfalls eine Chlor- oder Bromverbindung der Formel I (worin X Cl oder Br bedeutet und/oder worin  $A^1$  und/oder  $A^2$  und/oder  $A^3$  durch mindestens ein Chlor- oder Bromatom substituiert ist) mit einem Cyanid umsetzt,

25 und/oder daß man gegebenenfalls eine Base der Formel I durch Behandeln mit einer Säure in eines ihrer Säureadditionssalze umwandelt,

oder daß man gegebenenfalls eine Verbindung der Formel I aus einem ihrer Säureadditionssalze durch Behandeln mit einer Base freisetzt.

3. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.
4. Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten. dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine einen polarisierbaren stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus aufweisende flüssigkristalline Verbindungen mit dem polarisierenden Strukturelement , worin X die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung hat, enthält.
5. Flüssigkristalline Phase nach Anspruch 4 mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 ist.
6. Flüssigkristallanzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 4 enthält.
7. Elektrooptisches Anzeigeelement nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine flüssigkristalline Phase nach Anspruch 4 enthält.

5

3515633

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
6100 Darmstadt

30. April 1985

Benzonitrile

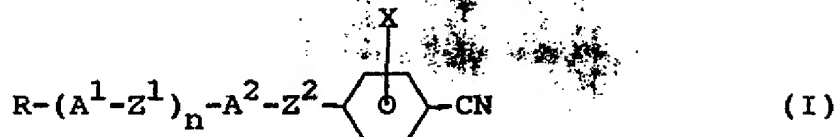
PAT LOG 3/4 130385

Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung

6100 D a r m s t a d t

### Benzonitrile

Die Erfindung betrifft Benzonitrile der Formel I,



5    worin

R            Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch eine  
oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen  
durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder  
-CH=CH- ersetzt sein können, H oder  
10     $R'-A^3-Z^3-$ ,

R'           H, Alkyl mit 1-15 C-Atomen, worin auch  
eine oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -  
Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-  
und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

15     $A^1, A^2$         jeweils eine unsubstituierte oder ein-  
und  $A^3$         oder mehrfach substituierte 1,4-Cyclo-  
hexylengruppe, worin auch eine oder zwei  
nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O-  
und/oder -S- ersetzt sein können, eine  
20    1,4-Bicyclo-[2,2,2]octylengruppe oder eine  
unsubstituierte oder durch ein oder zwei F-  
und/oder Cl-Atome und/oder  $\text{CH}_3$ -Gruppen

- und/oder CN-Gruppen substituierte 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 5       $z^1$       jeweils  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  
und  $z^3$        $-CHCN-CH_2-$ ,  $-CH_2-CHCN-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-OCH_2-$ ,  
                  $-CH_2O-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-NO=N-$ ,  $-N=NO-$  oder  
                 eine Einfachbindung,
- 10       $z^2$        $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  
                  $-CHCN-CH_2-$ ,  $-CH_2-CHCN-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-OCH_2-$ ,  
                  $-CH_2O-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-NO=N-$  oder  $-N=NO-$ ,
- X      F, Cl,  $CF_3$  oder CN,
- n      0 oder 1 bedeutet,
- 15      sowie die Säureadditionssalze der basischen unter diesen Verbindungen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Ringe  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  ein stickstoffhaltiger aromatischer Heterocyclus ist.
- 20      Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cy eine 1,4-Cylohexylengruppe, Dio eine 1,3-Dioxan-2,5-diylgruppe, Dit eine 1,3-Dithian-2,5-diylgruppe, Bi eine Bicyclo-[2,2,2]octylen-1,4-diylgruppe, Pip eine Piperidin-1,4-diylgruppe, Phe eine 1,4-Phenylengruppe, Phe- X, CN, eine in 2- oder 3-Stellung durch Fluor, Chlor, Trifluormethyl oder Cyano substituierte 4-Cyanophenylgruppe, Pyd eine Pyridazin-3,6-diylgruppe, Pym eine Pyrimidin-2,5-diylgruppe, Pyr eine Pyridin-2,5-diylgruppe und Pyz eine Pyrazin-2,5-diylgruppe, wobei Cy und/oder Phe und/oder Pyd und/oder Pyr und/oder Pym und/oder Pyn unsubstituiert oder durch ein oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder  $CH_3$ -Gruppen und/oder  $CF_3$ -Gruppen und/oder CN-Gruppen
- 30      substituiert sein können.



Die Verbindungen der Formel I können als Komponenten flüssigkristalliner Phasen verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Phasen geeignet sind und insbesondere vorteilhafte Werte für die optische und dielektrische Anisotropie aufweisen.

Aus der EP-0 019 665 sind Dicyanphenylester mit positiver dielektrischer Anisotropie bekannt, die einen unpolaren Cyclohexanring enthalten. Es wurde nun gefunden, daß Verbindungen der Formel I, die einen polarisierbaren, stickstoffhaltigen aromatischen Heterocyclus und das polarisierende Strukturelement eines substituierten Benzonitrils enthalten, als Komponenten flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet sind. Insbesondere verfügen sie über besonders vorteilhafte Werte für die optische und dielektrische Anisotropie. Auch können mit ihrer Hilfe stabile flüssigkristalline Phasen mit breitem Mesophasenbereich und vergleichsweise niedriger Viskosität erhalten werden.

Weiterhin zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch besonders vorteilhafte elastische Konstanten aus.

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verbreitert.

- Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen
- 5 zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums
- 10 zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung zu erniedrigen. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Dielektrika verwenden lassen.
- 15 Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.
- 20 Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine
- 25 oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, mit einem reduzierenden Mittel behandelt, oder daß man zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin X F, Cl oder CN bedeutet, in einem entsprechenden Diazoniumsalz die Diazoniumgruppe durch F,
- 30 Cl oder CN ersetzt,

oder daß man zur Herstellung von Estern der Formel I  
(worin  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  und/oder  $Z^3$  -CO-O- oder -O-CO-  
bedeuten und/oder R und/oder R' eine Carboxylgruppe  
enthalten) eine entsprechende Carbonsäure oder eines  
5 ihrer reaktionsfähigen Derivate mit einem entsprechen-  
den Alkohol oder einem seiner reaktionsfähigen Deri-  
vate umsetzt,

oder daß man zur Herstellung von Nitrilen der Formel I  
(worin X CN bedeutet und/oder worin  $A^1$  und/oder  $A^2$   
10 und/oder  $A^3$  durch mindestens eine CN-Gruppe substitu-  
iert ist) ein entsprechendes Carbonsäureamid dehydrati-  
siert oder ein entsprechendes Carbonsäurehalogenid mit  
Sulfamid umsetzt,

oder daß man zur Herstellung von Ethern der Formel I  
15 (worin R und/oder R' eine Alkoxygruppe bedeutet und/  
oder  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  eine -OCH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>O-Gruppe ist)  
eine entsprechende Hydroxyverbindung verethert,

und/oder daß man gegebenenfalls eine Chlor- oder Brom-  
verbindung der Formel I (worin X Cl oder Br bedeutet  
20 und/oder worin  $A^1$  und/oder  $A^2$  und/oder  $A^3$  durch min-  
destens ein Chlor- oder Bromatom substituiert ist) mit  
einem Cyanid umsetzt,

und/oder daß man gegebenenfalls eine Base der Formel I  
durch Behandeln mit einer Säure in eines ihrer Säure-  
25 additionssalze umwandelt,

oder daß man gegebenenfalls eine Verbindung der Formel  
I aus einem ihrer Säureadditionssalze durch Behandeln  
mit einer Base freisetzt.

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an  
 5 mindestens einer einen polarisierbaren stickstoffhaltigen Heterocyclus aufweisenden flüssigkristallinen Verbindung

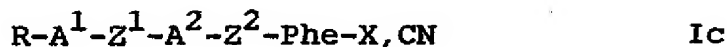
mit dem polarisierenden Strukturelement  $-\overset{\text{X}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CN}$ , worin X F, Cl,  $\text{CF}_3$  oder CN bedeutet, insbesondere einer Verbindung der Formel I, sowie Flüssigkristall-Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten. Derartige Phasen zeigen besonders vorteilhafte Werte für die optische und dielektrische Anisotropie.

15 Vor- und nachstehend haben R, R',  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$ ,  $\text{A}^3$ ,  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ ,  $\text{Z}^3$ , X und n die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

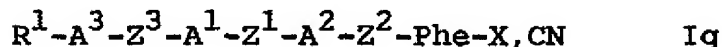
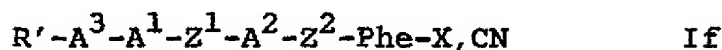
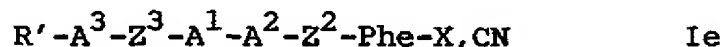
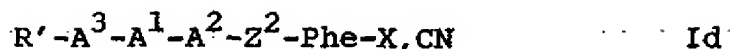
Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia:



20 Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ib und Ic:



sowie Verbindungen mit vier Ringen der Teilformeln Id bis Ig:



- 5 In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeuten R und R' vorzugsweise Alkyl, ferner Alkoxy.

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> und A<sup>3</sup> sind bevorzugt Cy, Phe, Dio, Pym oder Pyr; bevorzugt enthält die Verbindung der Formel I nicht mehr als einen der Reste Dio, Dit, Bi, Pyd, Pym, Pyr oder Pyr.

- 10 Z<sup>1</sup> und Z<sup>3</sup> sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -CO-O-, -O-CO- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Z<sup>2</sup> ist bevorzugt eine -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O- oder -OCH<sub>2</sub>-Gruppe, insbesondere bevorzugt ist Z<sup>2</sup> -CO-O- oder -CH<sub>2</sub>O-.

- 15 X bedeutet vorzugsweise in 3-Stellung befindliches F oder Cl, insbesondere F, in zweiter Linie bevorzugt in 2-Stellung befindliches F oder in 3-Stellung befindliches CN.

- Falls R und/oder R' Alkylreste und/oder Alkoxyreste bedeuten, so können sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig, haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyl, Tridecyl oder Tetradecyl.
- 20
- 25

Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

Falls R und/oder R' Alkylreste bedeuten, in denen eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -CH=CH- ersetzt ist, so können diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise sind sie geradkettig und haben 2 bis 10 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Verbindungen der Formeln I mit verzweigten Flügelgruppen R oder R' können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R und R' sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter den Verbindungen der Formeln I sowie Ia bis Ig sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind diejenigen der Formel I1 bis I18, worin Az einer der Ringe Pyd, Pym, Pyr oder Pyz bedeutet:

10	R-Az-COO-Phe-X, CN	I1
	R-Phe-Az-COO-Phe-X, CN	I2
	R-Cy-Az-COO-Phe-X, CN	I3
	R-Az-Phe-COO-Phe-X, CN	I4
	R-Az-Cy-COO-Phe-X, CN	I5
15	R-Cy(CN)-Az-COO-Phe-X, CN	I6
	R-Cy-COO-Az-COO-Phe-X, CN	I7
	R-Phe-COO-Az-COO-Phe-X, CN	I8
	R-Az-COO-Cy-COO-Phe-X, CN	I9
	R-Az-COO-Phe-COO-Phe-X, CN	I10
20	R-Phe-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Az-COO-Phe-X, CN	I11
	R'-Az-COO--Phe-Phe-COO-Phe-X, CN	I12
	R-Az-CH <sub>2</sub> O-Phe-X, CN	I13
	R-Az-OCO-Phe-X, CN	I14
	R-Phe-Az-CH <sub>2</sub> O-Phe-X, CN	I15
25	R-Cy-Az-CH <sub>2</sub> O-Phe-X, CN	I16
	R-Az-Cy-CH <sub>2</sub> O-Phe-X, CN	I17
	R-Az-Phe-CH <sub>2</sub> O-Phe-X, CN	I18

In den Verbindungen der Formel I sind diejenigen Stereoisomeren bevorzugt, in denen die Ringe Cy, Pip trans-  
30 1,4-disubstituiert und/oder Dio, Dit trans-2,5-disubsti-

5    -tuiert sind: Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Dit, Pip, Pyd, Pym, Pyr, und/oder Pyz enthalten, umschließen jeweils die beiden 2,5-(Dio, Dit, Pym, Pyr) bzw. 1,4-Stellungsisomeren (Pip).

In den Verbindungen der Formel I, in denen A<sup>1</sup> für einen in 2-Stellung durch R substituierten Ring Pyd, Pym, Pyr oder Pyz steht, bedeutet R bevorzugt Alkyl.

10    Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I worin R und R' jeweils geradkettige oder höchstens einfach verzweigte Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit 1 - 12, insbesondere 2 - 10 C-Atomen bedeuten.

15    Besonders bevorzugt sind die folgenden kleineren Gruppen von Verbindungen, in denen Az Pyd Pyridazin-3,6-diyl oder Pym Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyr Pyridin-2,5-diyl oder Pyz Pyrazin-2,5-diyl, Phe 1,4-Phenylen, Cy 1,4-Cyclohexylen und Phe-X,CN in 2- oder 3-Stellung substituiertes 4-Cyanophenyl bedeutet.

20    Alkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl oder Decyl; Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxypropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.



Alkanoyloxy bedeutet vorzugsweise geradkettiges Acetoxy,  
Propanoyloxy, Butanoyloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy,  
Heptanoyloxy, Octanoyloxy, Nonanoyloxy, Decanoyloxy;

Alkoxycarbonyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges

- 5 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxy-  
carbonyl, Pentoxycarbonyl, Hexoxycarbonyl, Heptoxy-  
carbonyl, Octoxycarbonyl, Nonoxycarbonyl, Decoxycarbonyl.

I. Alkyl-Az-COO-Phe-2F, CN

Alkyl-Az-COO-Phe-3F, CN

10 Alkyl-Az-COO-Phe-2Cl, CN

Alkyl-Az-COO-Phe-3Cl, CN

Alkyl-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN

Alkyl-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN

Alkyl-Az-COO-Phe-2CN, CN

15 Alkyl-Az-COO-Phe-3CN, CN

II. Oxaalkyl-Az-COO-Phe-2F, CN

Oxaalkyl-Az-COO-Phe-3F, CN

Oxaalkyl-Az-COO-Phe-2Cl, CN

Oxaalkyl-Az-COO-Phe-3Cl, CN

20 Oxaalkyl-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN

Oxaalkyl-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN

Oxaalkyl-Az-COO-Phe-2CN, CN

Oxaalkyl-Az-COO-Phe-3CN, CN

III. Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-2F, CN

25 Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-3F, CN

Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-2Cl, CN

Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-3Cl, CN

Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN

Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN

30 Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-2CN, CN

Alkyl-Phe-Az-COO-Phe-3CN, CN

- IV. Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-2F, CN  
Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
5 Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Cy-Az-COO-Phe-3CN, CN
- V. Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-2F, CN  
10 Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
15 Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-Cy-COO-Phe-3CN, CN
- VI. Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-2F, CN  
Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-2Cl, CN  
20 Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-Phe-COO-Phe-3CN, CN
- VII. Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-2F, CN  
Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
25 Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
30 Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-(Phe-2F)-Az-COO-Phe-3CN, CN

- VIII.      Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-2F, CN  
             Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-3F, CN  
             Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
             Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
5            Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
             Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
             Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-2CN, CN  
             Alkyl-Phe-COO-Az-COO-Phe-3CN, CN
- IX.           Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-2F, CN  
10            Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-3F, CN  
             Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
             Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
             Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
             Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
15            Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-2CN, CN  
             Alkylcarbonyloxy-Phe-COO-Az-COO-Phe-3CN, CN
- X.            Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-2F, CN  
             Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-3F, CN  
             Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
20            Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
             Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
             Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
             Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-2CN, CN  
             Alkyl-Cy-COO-Az-COO-Phe-3CN, CN
- 25    XI.       Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-2F, CN  
             Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-3F, CN  
             Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-2Cl, CN  
             Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-3Cl, CN  
             Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
30            Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
             Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-2CN, CN  
             Alkyl-Az-COO-Cy-COO-Phe-3CN, CN

- XII. Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-2F, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-3Cl, CN  
5 Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-COO-Phe-3CN, CN
- XIII. Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2F, CN  
10 Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
15 Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3CN, CN
- XIV. Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2F, CN  
Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3F, CN  
Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
20 Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2CN, CN  
Oxaalkyl-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3CN, CN
- 25 XV. Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2F, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3F, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3Cl, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
30 Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-2CN, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Az-COO-Phe-3CN, CN

- XVI. Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-2F, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-3Cl, CN  
5 Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-COO-Phe-Phe-COO-Phe-3CN, CN
- XVII. Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2F, CN  
10 Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
15 Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CN, CN
- XVIII. Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2F, CN  
Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3F, CN  
Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2Cl, CN  
20 Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CN, CN
- 25 XIX. Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2F, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3F, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2Cl, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3Cl, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
30 Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CN, CN  
Alkylcarbonyloxy-Phe-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CN, CN

- XX. Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2F, CN  
Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3F, CN  
Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3Cl, CN  
5 Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Cy-Az-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CN, CN
- XXI. Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-2F, CN  
10 Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
15 Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-Cy-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CN, CN
- XXII. Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-2F, CN  
Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-2Cl, CN  
20 Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-Phe-CH<sub>2</sub>O-Phe-3CN, CN
- XXIII. Alkyl-Az-OCO-Phe-2F, CN  
25 Alkyl-Az-OCO-Phe-3F, CN  
Alkyl-Az-OCO-Phe-2Cl, CN  
Alkyl-Az-OCO-Phe-3Cl, CN  
Alkyl-Az-OCO-Phe-2CF<sub>3</sub>, CN  
30 Alkyl-Az-OCO-Phe-3CF<sub>3</sub>, CN  
Alkyl-Az-OCO-Phe-2CN, CN  
Alkyl-Az-OCO-Phe-3CN, CN

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle eines Cyclohexanrings einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe eine  $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und/oder an Stelle einer  $-\text{CH}_2-$ Gruppe eine  $-\text{CO}-$ Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0 ° und etwa 200 ° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, 5 Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. 10  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{PdO}$ ), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweck- 15 mäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120 °) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder 20 Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200 °) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit 25  $\text{LiAlH}_4$  reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluol-sulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 30 und 100 °. Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen!) mit  $\text{NaBH}_4$  oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.



Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

- 5 Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole bzw. Phenole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

- 10 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

- 15 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Natrium oder Kalium, in Betracht.

- 20 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide  
25 wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z.B. Pyridin,  
30 Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die

Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z.B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur  
5 liegt gewöhnlich zwischen  $-50^{\circ}$  und  $+250^{\circ}$ , vorzugsweise zwischen  $-20^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$ . Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die  
10 Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt.  
15 Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Collidin oder Chinolin von Bedeutung  
20 sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z.B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Rühren in Aceton oder Diäthyl-  
25 ether suspendiert und diese Suspension mit einer

Lösung des Säurechlorids oder Anhydrids in Diäthyl-  
ether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Tempe-  
raturen zwischen etwa  $-25^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ .

5 Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin X CN  
bedeutet und/oder worin  $A^1$ ,  $A^2$  und/oder  $A^3$  durch min-  
destens eine CN-Gruppe substituiert ist) können ent-  
sprechende Säureamide, z.B. solche, in denen an Stelle  
des Restes X eine  $CONH_2$ -Gruppe steht, dehydratisiert  
werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern  
10 oder Säurehalogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhält-  
lich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispiels-  
weise anorganische Säurechloride wie  $SOCl_2$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  
 $POCl_3$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $COCl_2$ , ferner  $P_2O_5$ ,  $P_2S_5$ ,  $AlCl_3$  (z.B. als  
Doppelverbindung mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren  
15 und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart  
oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Tem-  
peraturen zwischen etwa  $0^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  arbeiten; als Lö-  
sungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethyl-  
amin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol  
20 oder Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der  
Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide,  
vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen,  
zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetra-  
25 methylensulfon bei Temperaturen zwischen etwa  $80^{\circ}$  und  
 $150^{\circ}$ , vorzugsweise bei  $120^{\circ}$ . Nach üblicher Aufar-  
beitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I (worin R und/oder R' eine Alkoxygruppe  
bedeutet und/oder worin  $Z^1$  und/oder  $Z^2$  und/oder  $Z^3$  eine  
30  $-OCH_2-$  oder eine  $-CH_2O-$ Gruppe ist) sind durch Veretherung  
entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise ent-  
sprechender Phenole, erhältlich, wobei die Hydroxyverbin-  
dung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metall-

- derivat, z.B. durch Behandeln mit  $\text{NaH}$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wässriger oder wässrig-alkoholischer  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  bei Temperaturen zwischen etwa  $20^\circ$  und  $100^\circ$ .
- 10 Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I (worin X CN bedeutet und/oder worin  $\text{A}^1$ ,  $\text{A}^2$  und/oder  $\text{A}^3$  durch mindestens eine CN-Gruppe substituiert ist) können auch entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I (worin X Cl oder Br bedeutet und/oder worin  $\text{A}^1$  und/oder
- 15  $\text{A}^2$  und/oder  $\text{A}^3$  durch mindestens ein Cl- oder Br-Atom substituiert ist) mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$  oder  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ , z.B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei
- 20 Temperaturen zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$ .
- Verbindungen der Formel I, worin X F, Cl oder CN bedeutet, können auch aus den entsprechenden Diazoniumsalzen durch Austausch der Diazoniumgruppe gegen ein Fluor- oder Chloratom oder gegen eine CN-Gruppe, z.B. nach den Methoden
- 25 von Schiemann oder Sandmeyer, erhalten werden.
- Die Diazoniumsalze sind z.B. herstellbar durch Nitrierung von Verbindungen, die der Formel I entsprechen, aber an Stelle des Restes X ein Wasserstoffatom enthalten, Reduktion zu den entsprechenden Aminen und Diazotierung beispielsweise mit  $\text{NaNO}_2$  oder  $\text{KNO}_2$  in wässriger Lösung bei
- 30 Temperaturen zwischen etwa  $-10^\circ$  und  $+10^\circ$ .

5 Zum Austausch der Diazoniumgruppe gegen Fluor kann man in wasserfreier Flußsäure diazotieren und anschließend erwärmen, oder man setzt mit Tetrafluorborsäure zu den Diazoniumtetrafluorboraten um, die anschließend thermisch zersetzt werden.

Ein Austausch gegen Cl oder CN gelingt zweckmäßig durch Reaktion der wässrigen Diazoniumsalzlösung mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  nach der Methode von Sandmeyer.

10 Verbindungen der Formel I, worin X  $\text{CF}_3$  bedeutet, können aus Carbonsäuren oder deren Derivaten wie z.B. Säurehalogeniden oder Anhydriden mit Schwefeltetrafluorid bei erhöhter Temperatur erhalten werden.

15 Eine Base der Formel I kann mit einer Säure in das zugehörige Säureadditionssalz übergeführt werden. Für diese Umsetzung können anorganische Säuren verwendet werden, z.B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Halogenwasserstoffsäuren wie Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure, Phosphorsäuren wie Orthophosphorsäure, Sulfaminsäure, ferner organische Säuren, insbesondere aliphatische, alicyclische, araliphatische, aromatische oder  
20 heterocyclische ein- oder mehrbasige Carbon-, Sulfon- oder Schwefelsäuren, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Pivalinsäure, Diethylelessigsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Benzoessäure,  
25 Salicylsäure, 2- oder 3-Phenylpropionsäure, Citronensäure, Gluconsäure, Ascorbinsäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure, Methan- oder Ethansulfonsäure, Ethandisulfonsäure, 2-Hydroxyethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Naphthalin-mono- und di-  
30 sulfonsäuren, Laurylschwefelsäure.

Umgekehrt ist es möglich, aus einem Säureadditionssalz einer Verbindung der Formel I die Base der Formel I durch Behandeln mit einer Base freizusetzen, z.B. mit einer starken anorganischen Base wie KOH oder NaOH.

- 5 Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der
- 10 Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexyl-
- 15 naphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Biscyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyldithiane, 1,2-Bis-phenylethane, 1,2-Biscyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls
- 20 halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel II charakterisieren,



- worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen,
- 30 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen,

2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydro-  
naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebil-  
deten Gruppe,

G	-CH=CH-	-N(O)=N-
5	-CH=CY-	-CH=N(O)-
	-C≡C-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
	-CO-O-	-CH <sub>2</sub> -O-
	-CO-S-	-CH <sub>2</sub> -S-
	-CH=N-	-COO-Phe-COO-

10 oder eine C-C-Einfachbindung, Y Halogen, vorzugsweise  
Chlor, oder -CN, und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Alkyl, Alkoxy, Alkanoyl-  
oxy oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise  
bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste  
auch CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl oder Br bedeuten.

15 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>  
voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist  
eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere  
Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuch-  
lich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon  
20 sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind  
nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen enthal-  
ten etwa 0,1 bis 99, vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder  
mehrerer Verbindungen der Formel I. Weiterhin bevorzugt  
25 sind flüssigkristalline Phasen, die 0,1 - 50, insbeson-  
dere 0,5 - 30 % einer oder mehrerer Verbindungen der  
Formel I enthalten. Auch isotrope Verbindungen der  
Formel I können in den erfindungsgemäßen Phasen verwendet  
werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

- 5 Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

- 10 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller  
15 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, dichroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Derartige  
20 Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

- Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten  
25 Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

#### Beispiel 1

- 29,8 g 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure (erhältlich aus 4-Carbo-methoxybenzamidin-hydrochlorid und Heptylmalon-  
30 dialdehydtetramethylacetal mit anschließender Verseifung des Methylesters) werden durch Erhitzen mit 15 g Thionylchlorid



02.05.85

- 27 -

3515633

in das Säurechlorid überführt. Man dampft ein, löst den Rückstand in 350 ml Toluol, versetzt mit 25 ml Pyridin und 13,7 g 3-Fluor-4-cyanphenol (JP-OS 57-050953) und kocht 2 Stunden. Das Gemisch wird mit Wasser versetzt:

- 5 Man trennt ab, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft ein und erhält 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester.

Die Verbindung zeigt folgende Phasenübergänge:

- 10 kristallin  $\xleftrightarrow{82^{\circ}}$  smektisch A  $\xleftrightarrow{149^{\circ}}$  nematisch  $\xleftrightarrow{198^{\circ}}$  isotrop.

Analog werden die nachfolgend und in den Gruppen VI, XII und XXII angegebenen Verbindungen erhalten:

- 5-Methylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 15 5-Ethylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5-Propylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5-Butylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 20 5-Pentylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5-Hexylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 25 5-Heptylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5-Octylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5-Nonylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 30 5-Decylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester

- 5-Undecylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Dodecylpyrimidin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5 5-Methylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Ethylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Propylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
10 ester
- 5-Butylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Pentylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 15 5-Hexylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Heptylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Octylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
20 ester
- 5-Nonylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Decylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 25 5-Undecylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Dodecylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Methylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
30 ester
- 5-Ethylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester

- 5-Propylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Butylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5 5-Pentylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Hexylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Heptylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
10 ester
- 5-Octylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Nonylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 15 5-Decylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Undecylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
ester
- 5-Dodecylpyridin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
20 ester
- 4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
phenyl)-ester
- 4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
phenyl)-ester
- 25 4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
phenyl)-ester
- 4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
phenyl)-ester
- 4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
30 phenyl)-ester
- 4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
phenyl)-ester
- 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-  
phenyl)-ester

- 4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
5 4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(2-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
10  
  
4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
15 4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
20  
4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
25 4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
30  
4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester

- 4-(5-Methylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Ethylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
5 4-(5-Propylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Butylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
10 4-(5-Hexylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Heptylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
15 4-(5-Octylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Nonylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Decylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
20 4-(5-Undecylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(5-Dodecylpyridin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
25 4-(6-Methylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(6-Ethylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(6-Propylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
30 4-(6-Butylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester

- 4-(6-Pentylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(6-Hexylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
5 4-(6-Heptylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(6-Octylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(6-Nonylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
10 4-(6-Decylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
4-(6-Undecylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester  
15 4-(6-Dodecylpyridazin-3-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyan-phenyl)-ester
- (4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
20 (4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
25 (4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
30 (4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether

38  
- 25 -

00 05 85  
3515633

- (4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
5 (4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
10 (4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
15 (4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
20 (4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
25 (4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
(4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-trifluoromethyl-4-cyanphenyl)-ether  
30

- (4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 5 (4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 10 (4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 15 (4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 20 (4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 25 (4-(5-Methylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Ethylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Propylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 30 (4-(5-Butylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether



- (4-(5-Hexylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Heptylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 5 (4-(5-Octylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Nonylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Decylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 10 (4-(5-Undecylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
 (4-(5-Dodecylpyridin-2-yl)-phenylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether

15 Beispiel 2

- 18,1 g 5-Propoxy-pyridin-2-carbonsäure werden mit 21 g Phosphor(V)-chlorid geschmolzen. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwicklung zieht man unter vermindertem Druck flüchtige Anteile ab. Der Rückstand wird in 300 ml Toluol  
 20 gelöst, mit 25 ml Pyridin und 13,7 g 2-Fluor-4-cyanphenol versetzt und 4 Stunden bei 60° gerührt.  
 Man versetzt das Gemisch mit Wasser, trennt ab, wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, dampft ein und erhält so 5-Propoxy-pyridin-2-carbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester.  
 25

Analog werden die in den Gruppen I - IV und VII - IX bezeichneten Verbindungen erhalten.

### Beispiel 3

- 30,8 g trans-4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbon-  
säure (erhältlich aus Pentylmalondialdehydtetramethyl-  
acetal und trans-4-Carbomethoxycyclohexancarbamidin-  
5 hydrochlorid mit anschließender alkalischer Verseifung  
der Estergruppe) und 13,7 g 3-Fluor-4-cyanphenol  
werden in 500 ml Dichlormethan vorgelegt und portions-  
weise mit 21 g Dicyclohexylcarbodiimid versetzt.  
Man rührt 2 Stunden bei 20°, saugt von ausgefallenem Harn-  
10 stoff ab und engt auf ein kleines Volumen ein. Nach adsorp-  
tiver Filtration des Rückstandes über Kieselgel mit Ethyl-  
acetat als Elutionsmittel wird trans-4-(5-Pentylpyrimidin-  
2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
erhalten.
- 15 Analog werden die nachfolgend und in den Gruppen V, X und  
XI genannten Verbindungen erhalten:
- trans-4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
20 (2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
25 trans-4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
30 (2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester

- trans-4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
5 trans-4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
10 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
15 trans-4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
20 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
25 trans-4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
30 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

- trans-4-(6-Methylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Ethylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5 trans-4-(6-Propylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Butylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Pentylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
10 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Hexylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Heptylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 15 trans-4-(6-Octylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Nonylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Decylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
20 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Undecylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(6-Dodecylpyridazin-3-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 25 trans-4-(5-Methylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(5-Ethylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(5-Propylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
30 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(5-Butylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- trans-4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

- trans-4-(5-Hexylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Heptylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
5 trans-4-(5-Octylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Nonylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Decylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
10 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Undecylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
trans-4-(5-Dodecylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

15 Beispiel 4

- 3,8 g 5-Heptylpyrimidin-2-carbonsäure-(4-bromphenyl)-  
ester (erhältlich aus 4-Bromphenol und 5-Heptylpyrimidin-  
2-carbonsäure analog Beispiel 2) und 3,2 g 4-Brombenzoe-  
säure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester (erhältlich aus 4-  
20 Brombenzoesäure und 3-Fluor-4-cyanphenol analog Beispiel 1)  
werden nach Zusatz von 1 g Kupferbronze 15 Stunden auf  
140° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird hernach in Ether  
aufgenommen, von Unlöslichem filtriert und zum Rückstand  
eingeengt. Nach chromatographischer Aufreinigung er-  
25 hält man 4'-(5-Heptylpyrimidin-2-ylcarbonyloxy)-biphenyl-  
4-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester.  
Analog lassen sich die in Gruppe XVI angegebenen Verbin-  
dungen erhalten.

## Beispiel 5

Die Lösung von 5,0 g 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(2-(3-fluor-4-cyanphenoxy-carbonyl)-pyrimidin-5-yl)-ethen (hergestellt aus 5-Methylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester nach Seitenkettenbromierung mit N-Bromsuccinimid und Umsetzung mit Triphenylphosphin zu 5-Triphenylphosphoniomethylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester-bromid und des daraus erhaltenen Phosphorans nach Wittig mit 4-Butoxybenzaldehyd) in 50 ml Methanol wird nach Zusatz von 0,5 g 5 %-Palladium/Aktivkohle-Katalysator bei 20° unter Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 2 Stunden ist die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand gekommen, worauf vom Katalysator abfiltriert wird. Man dampft das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und kristallisiert den Rückstand um. So wird 1-(4-Butoxyphenyl)-2-(2-(3-fluor-4-cyanphenoxy-carbonyl)-pyrimidin-5-yl)-ethan erhalten.

Analog lassen sich die in den Gruppen XIII bis XV bezeichneten Verbindungen erhalten.

## 20 Beispiel 6

2,8 g 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzylalkohol (erhältlich aus der in Beispiel 1 beschriebenen 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Dioxan) werden in 30 ml Benzol gelöst und bei 20° mit 1,0 g Phosphortribromid behandelt. Nach Abdekantieren von entstandener phosphoriger Säure engt man die Reaktionslösung zum Rückstand ein und nimmt in 40 ml Dimethylformamid auf. Es werden 1,4 g 3-Fluor-4-cyanphenol und 1 g gepulvertes Kaliumcarbonat zugegeben und anschließend 5 Stdn. bei 35° gerührt. Zur Aufar-

beutung wird auf 300 ml Wasser gegossen und mit Ether extrahiert. Nach Waschen der Extrakte mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat engt man ein und kristallisiert den Rückstand um.

- 5 Man erhält so (4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzyl-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether.

Analog werden die nachfolgend und in den Gruppen XX bis XXII beschriebenen Verbindungen erhalten:

- (trans-4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
10 (2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
15 (trans-4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
20 (2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
25 (trans-4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
30 (2-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(2-fluor-4-cyanphenyl)-ether

- (trans-4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- 5 (trans-4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
10 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- 15 (trans-4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
20 (3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether
- 25 (trans-4-(5-Methylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-  
dicyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Ethylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-  
dicyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-  
30 dicyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Butylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-  
dicyanphenyl)-ether



- (trans-4-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
5 (trans-4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
10 (trans-4-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Undecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether  
15 (trans-4-(5-Dodecylpyrimidin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3,4-dicyanphenyl)-ether
- (trans-4-(5-Methylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Ethylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
20 (trans-4-(5-Propylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Butylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
25 (trans-4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Hexylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Heptylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
30 (trans-4-(5-Octylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Nonylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether

- (trans-4-(5-Decylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
(trans-4-(5-Undecylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether  
5 (trans-4-(5-Dodecylpyridin-2-yl)-cyclohexylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ether

Es folgen Beispiele für erfindungsgemäße Mischungen.

#### Beispiel A

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 10 25 % 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
20 % trans-4-(4-Propylcyclohexyl)-benzonitril  
20 % trans-4-(4-Pentylcyclohexyl)-benzonitril  
15 % trans-4-(4-Ethoxyphenyl)-propylcyclohexan  
15 10 % trans-4-(4-Butoxyphenyl)-propylcyclohexan  
10 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl

#### Beispiel B

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 20 31 % 5-Pentylpyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
21 % trans-2-(4-Cyanocyclohexyl)-5-butyl-1,3-dioxan  
20 % trans-2-(4-Butanoyloxycyclohexyl)-5-butyl-1,3-dioxan  
16 % trans-2-(4-Hexylcyclohexyl)-2-fluorbenzonitril  
25 12 % 4-Heptylbenzoesäure-(4-(4-ethylphenoxy-carbonyl)-phenyl)-ester

### Beispiel C

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 28 % 5-(4-Pentylphenyl)-pyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5 26 % 5-(4-Pentylcyclohexyl)-pyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 14 % trans-4-(4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(4-propylcyclohexyl)-ester
- 12 % trans-4-Heptylcyclohexancarbonsäure-(4-cyanphenyl)-ester
- 10 10 % 4-Butoxybenzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
- 10 % 4-(4-Hexylcyclohexyl)-cyanocyclohexan

### Beispiel D

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 15 24 % trans-4-(4-Heptylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 24 % trans-4-(5-Pentylpyridin-2-yl)-cyclohexancarbonsäure-(2-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 12 % 2-(4-Propoxycyclohexyl)-5-pentyl-1,3-dioxan
- 20 12 % 2-(4-Cyanphenyl)-5-hexylpyrimidin
- 10 % 4-(4-(4-Propoxycyclohexyl)-cyclohexyl)-heptylcyclohexan
- 10 % 4-Butylbenzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 8 % 1-(4-Butylcyclohexyl)-2-(4-(4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl)-ethan
- 25

## Beispiel E

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 31 % 5-(4-Propylbenzoyloxy)-pyrimidin-2-carbonsäure-  
(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5 18 % 4-(4-Propylcyclohexyl)-pentylcyclohexan
- 16 % 2-(4-Cyanphenyl)-5-(4-ethylphenyl)-pyrimidin
- 14 % 1-(4-Pentylcyclohexyl)-2-(4-propylcyclohexyl)-  
ethan
- 12 % 1-Cyan-4-pentyl-cyclohexan-1-carbonsäure-(4-propyl-  
10 cyclohexyl)-ester
- 9 % 2-Fluor-4-(4-heptylcyclohexyl)-4'-(4-pentylcyclo-  
hexyl)-biphenyl

## Beispiel F

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 15 27 % 1-(4-Propoxyphenyl)-2-(2-(3-fluor-4-cyanphenoxy-  
carbonyl)-pyrimidin-5-yl)-ethan
- 18 % 2-(4-Ethylphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan
- 18 % 2-(4-Butoxyphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan
- 13 % trans-4-(4-Hexylphenyl)-ethylcyclohexan
- 20 11 % 4-Butyl-4'-cyanobiphenyl
- 7 % trans-4-(4-(4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl)-benzo-  
nitril
- 6 % trans-4-(4-(4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl)-cyano-  
cyclohexan

## Beispiel G

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 26 % 4'-(5-Pentylpyrimidin-2-ylcarbonyloxy)-biphenyl-4-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester  
5 24 % 4'-(5-Pentylpyrimidin-2-ylcarbonyloxy)-biphenyl-4-carbonsäure-(3-trifluormethyl-4-cyanphenyl)-ester  
15 % 4-(4-Propoxycyclohexyl)-pentylcyclohexan  
15 % 2-(4-Cyanphenyl)-5-(4-butylcyclohexyl)-pyrimidin  
12 % 4-Cyano-4'-(4-propylcyclohexyl)-biphenyl  
10 8 % 4-(4-(4-Fluor-4-cyanophenyl)-cyclohexyl)-butyl-cyclohexan

## Beispiel H

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 27 % (5-Heptylpyrimidin-2-ylmethyl)-(3-fluor-4-cyanphenyl)-  
15 ether  
21 % 4-Methoxy-4'-(4-heptylcyclohexyl)-biphenyl  
19 % 1-(4-Propylcyclohexyl)-2-(2'-fluor-4'-pentylbiphenyl-4-yl)-ethan  
17 % 1-Cyano-4-ethylcyclohexancarbonsäure-(4-hexylphenyl)-  
20 ester  
16 % 4-Propylcyclohexancarbonsäure-(2,3-dicyano-4-pentylphenyl)-ester

## Beispiel I

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 25 26 % 5-Propoxypyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

- 24 % 5-Butoxypyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 19 % trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(4-ethoxyphenyl)-ester
- 5 15 % trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-(4-propylcyclohexyl)-ester
- 8 % trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-(4-(4-propylcyclohexyl)-phenyl)-ester
- 8 % 4-(5-Heptyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzonitril

#### 10 Beispiel J

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 34 % 5-(2-Fluor-4-heptylphenyl)-pyrimidin-2-carbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 23 % 4-Heptyl-4'-(4-ethylcyclohexyl)-biphenyl
- 15 17 % 2-(4-Butoxyphenyl-5-(4-ethylcyclohexyl)-pyrimidin
- 13 % 4-(4-Pentanoyloxycyclohexyl)-propylcyclohexan
- 8 % 1-Cyan-1-(4-butylcyclohexyl)-4-(4-ethylcyclohexyl)-cyclohexan
- 5 % 1-(4-Propylcyclohexyl)-2-(4-(4-cyanphenyl)-cyclohexyl)-ethan
- 20

#### Beispiel K

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 28 % 4-(5-Pentylpyrimidin-2-ylcarbonyloxy)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 25 26 % 4-(5-Heptylpyrimidin-2-ylcarbonyloxy)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 15 % 4-Methoxybenzoesäure-(4-pentylphenyl)-ester
- 13 % 4-(4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(4-propylphenyl)-ester

12 % 4-(4-Butylcyclohexyl)-benzoesäure-(4-fluorphenyl)-  
ester

6 % 1-(4-(4-Butylcyclohexyl)-cyclohexyl)-2-(4-hexyl-  
cyclohexyl)-ethan

5 Beispiel L

Man stellt ein Gemisch her aus:

36 % trans-4-(4-Cyanphenyl)-pentylcyclohexan

20 % trans-4-(5-Propylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbon-  
säure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

10 18 % trans-4-(4-Pentylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbon-  
säure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

17 % trans-4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-cyclohexancarbon-  
säure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

9 % trans-4-(4-Cyanbiphenyl-4'-yl)-pentylcyclohexan

15 Beispiel M

Man stellt ein Gemisch her aus:

33 % trans-4-(5-Heptylpyrimidin-2-ylcarbonyloxy)-cyclo-  
hexancarbonsäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

20 22 % trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(4-pentylphenyl)-  
ester

17 % 2-(4-Pentylcyclohexyl)-4H-5-ethyl-5,6-dihydro-1,3-  
oxazin

15 % 4-(4H-5-propyl-5,6-dihydro-1,3-thiazin-2-yl)-benzoe-  
säure-(4-heptylphenyl)-ester

25 13 % 4'-Heptyl-4-cyanobiphenyl

### Beispiel N

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 31 % 4-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 5 24 % 2-(4-Butoxyphenyl)-5-pentyl-pyrimidin
- 19 % 2-(4-Propylcyclohexyl)-5-heptyl-1,3-dioxan
- 15 % 4-(4-Hexylcyclohexyl)-benzoesäure-(4-cyanphenyl)-ester
- 11 % 1-Cyan-1-(4-butylcyclohexyl)-2-(4-hexylcyclohexyl)-ethan
- 10

### Beispiel O

Man stellt ein Gemisch her aus:

- 7 % 4-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 15 8 % 2-(4-Cyanphenyl)-5-ethyl-1,3-dioxan
- 16 % 2-(4-Cyanphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan
- 18 % 2-(4-Cyanphenyl)-5-butyl-1,3-dioxan
- 8 % 4-Ethyl-4'-cyanbiphenyl
- 9 % 4-Butyl-4'-cyanbiphenyl
- 20 6 % 4-(4-Cyanphenyl)-4'-pentylbiphenyl
- 5 % trans-4-(4-Ethylcyclohexyl)-benzoesäure-(4-cyanphenylester)
- 6 % trans-4-(4-Pentylcyclohexyl)-benzoesäure-(4-cyanphenylester)
- 25 8 % 4-Ethylbenzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester
- 9 % 4-Propylbenzoesäure-(3-fluor-4-cyanphenyl)-ester

Die Mischung weist die nachfolgenden physikalischen Daten auf: Klärpunkt 64°; Phasenübergangstemperatur smek-tisch/nematisch < -20°; Viskosität bei 20° 76 cP;  $\Delta n =$

30 0,175;  $\Delta \varepsilon = 33,2$ .